

09/868311
PCT/JP99/07082

日 本 国 特 許 庁

24 01.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 10 MAR 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年12月17日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第359735号

出 願 人

Applicant(s):

財団法人石油産業活性化センター
コスモ石油株式会社

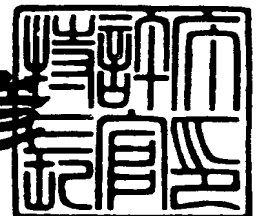
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3009500

【書類名】 特許願

【提出日】 平成10年12月17日

【整理番号】 COSM1009

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【発明の名称】 軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油株式会社
研究開発センター内

【氏名】 木村 孝夫

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油株式会社
研究開発センター内

【氏名】 大塩 敦保

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油株式会社
研究開発センター内

【氏名】 川村 高宏

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油株式会社
研究開発センター内

【氏名】 萩原 和彦

【特許出願人】

【識別番号】 590000455

【氏名又は名称】 財団法人石油産業活性化センター

【代表者】 長島 一成

【特許出願人】

【識別番号】 000105567

【氏名又は名称】 コスモ石油株式会社

【代表者】 岡部 敬一郎

【代理人】

【識別番号】 100070161

【弁理士】

【氏名又は名称】 須賀 総夫

【電話番号】 03-3534-1980

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008899

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9500652

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニウムの酸化物または水酸化物からなる担体に、硫酸根を硫黄分にして1～3質量%与えるとともに、パラジウムを0.05～10質量%担持させ、550～800℃の温度で焼成安定化させてなり、比表面積が50～150m²/gである触媒に、硫黄分含有量700質量ppm以下の軽質炭化水素油と水素とを、温度：160～240℃、圧力：1.0～4.5MPa、LHSV：1.0～10h⁻¹、H₂/Oil比：1～3mol/molの反応条件下に接触させることを特徴とする軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法。

【請求項2】 請求項1に記載の触媒に、さらに白金を0.05～10質量%担持させた触媒を用いることを特徴とする請求項1の軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法。

【請求項3】 請求項2に記載の触媒において、白金とパラジウムとの割合(Pt/Pd原子比)が0.1～4である触媒を用いることを特徴とする請求項2の軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法。

【請求項4】 ジルコニウムの酸化物または水酸化物からなる担体に、硫酸根を硫黄分にして1～3質量%与えるとともに、ニッケルを0.05～10質量%担持させ、550～800℃の温度で焼成安定化させてなり、比表面積が50～150m²/gである触媒に、硫黄分含有量700質量ppm以下の軽質炭化水素油と水素とを、温度：160～240℃、圧力：1.0～4.5MPa、LHSV：1.0～10h⁻¹、H₂/Oil比：1～3mol/molの反応条件下に接触させることを特徴とする軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油の水素化脱硫と異性化とを同時に達成することが可能であって、従来技術にくらべて簡単な設備で実施でき、経済的な、軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

軽質炭化水素油の異性化は、石油精製工業および石油化学工業で従来から広く行なわれている技術である。とくに近年、自動車および航空機のエンジンの高性能化に伴い、燃料として使用されるガソリンには高いオクタン価が要求され、それに応えるために、異性化が重要になってきている。これまでも、ガソリンの軽質基材のひとつとして、軽質炭化水素油であるライトナフサを異性化してオクタン価を向上させた、いわゆる異性化ガソリンが用いられている。

【0003】

軽質炭化水素油を異性化する方法については、従来から数多くの研究がなされており、異性化反応に用いる触媒も種々のものが知られているが、その中で最も有用な異性化触媒として、固体酸触媒を挙げることができる。固体酸触媒の製造方法およびそれを用いた異性化方法は、たとえば、特公平5-29503号公報、特公平6-29199号公報に開示されている。

【0004】

しかし、原油を蒸留した留分のままであるライトナフサのような軽質炭化水素油には、有機硫黄化合物が通常500～700ppm程度含まれていて、これが固体酸触媒の触媒毒となるため、ライトナフサを直接異性化することは、触媒寿命の点から、工業的な実施に耐えるプロセスではなかった。現在実施されているプロセスでは、ライトナフサをまず $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ などの水素化脱硫触媒で処理して有機硫黄化合物を硫化水素に変換し、硫化水素を生成油から分離することで生成油中の硫黄含有量を数ppm以下に低減させた脱硫ライトナフサを生成し、その後これを異性化原料油として用いているという、二段階の操作を行なっている。つまり、現行の軽質炭化水素油の異性化プロセスにおいては、水素化脱硫工程が異性化工程の前段に必要不可欠である。

【0005】

もし、軽質炭化水素油の異性化に使用する触媒を、水素化脱硫と異性化とを同時に達成することができるものに置き換えることができれば、異性化プロセスに必要な不可欠であった水素化脱硫工程を省略することができ、従来技術にくらべて

より簡単な設備で、経済的に異性化を行なうことが可能になる。具体的には、既存の軽質炭化水素油の異性化反応塔に耐硫黄性を有する異性化触媒を充填し、異性化の原料油として有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油を用いて、水素化脱硫および異性化反応を同時に行なえるようにすることが望ましい。

【0006】

発明者らは、このような要望に応えることを意図して研究した結果、ある種の固体酸触媒が、炭化水素の異性化活性のみならず有機硫黄化合物に対する脱硫活性をも有し、耐硫黄性に優れた異性化触媒として役立つことを見出した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、発明者らの得た上記の新しい知見を生かし、簡略化された設備により経済的に、有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油の脱硫と異性化とを同時に達成することができる水素化脱硫異性化方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法は、ジルコニウムの酸化物または水酸化物からなる担体に、硫酸根を硫黄分にして1～3質量%含有させるとともに、パラジウムまたはニッケルを0.05～10質量%担持させ、550～800℃の温度で焼成安定化させてなり、比表面積が50～150m²/gである触媒に、硫黄分含有量700質量ppm以下の軽質炭化水素油と水素とを、温度：160～240℃、圧力：1.0～4.5MPa、LHSV：1.0～10h⁻¹、H₂/Oil比：1～3mol/molの反応条件下に接触させることを特徴とする。

【0009】

上記の水素化脱硫異性化方法において、パラジウムを含有する触媒を使用する場合には、さらに白金を0.05～10質量%含有させた触媒も有用である。この場合、白金とパラジウムの割合(Pt/Pd原子比)は、0.1～4が好適である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】

本発明で使用する触媒は、上記のようにジルコニウムの酸化物または水酸化物を担体とし、第一の態様ではこれにパラジウムを0.05～10質量%担持させる。好ましい担持量は、0.1～5質量%である。パラジウム担持量が0.05質量%未満では脱硫活性が発現せず、10質量%より多いとパラジウムの分散性が悪くなり、かえって活性が低下することがある。

【0012】

本発明で使用する触媒の第二の態様は、上記のパラジウムを含有する触媒に白金0.05～10質量%を添加して、異性化活性をより高くしたものである。白金の添加量は、0.05質量%未満では白金を添加する効果が発現せず、一方、10質量%を超えると白金の分散性が悪くなり、異性化活性がむしろ低くなる可能性がある。白金を併用する場合、白金とパラジウムの割合（Pt/Pd原子比）は、0.1～4の範囲内が好適である。より好ましい範囲は、 $Pt/Pd = 0.15 \sim 2$ である。

【0013】

本発明で使用する触媒の第三の態様は、第一の態様においてパラジウムに代えてニッケル0.05～10質量%を、ジルコニウムの酸化物または水酸化物である担体に担持させたものである。ニッケルの含有量が、0.05質量%では、パラジウム担持触媒と同様、ニッケル量が少なくして活性が発現しない。一方、10質量%より多いと、ニッケルの分散性が悪くなり、金属粒子の粒径が大きくなるため、かえって活性が低いことがあり得る。好ましい担持範囲は、0.1～5質量%である。

【0014】

担体に含有させる硫酸根（ SO_4 ）の量は、硫黄（S）分として1～3質量%、好ましくは1.5～2質量%である。硫酸根量が硫黄分として1質量%に達しないと、触媒の酸性度が低いため固体超強酸性が弱く、異性化触媒としての活性が不十分である。3%を超え多量になると、ジルコニア表面を硫酸根が過剰に覆い、表面に積層して活性点をつぶしてしまうため、活性が低下する。

【0015】

触媒中の硫黄分の測定は、試料を酸素気流中で燃焼させ、試料中に含まれているSを酸化させて SO_2 にし、水分とダストを除去した後、赤外吸収検出器たとえばソリッド・ステート型の検出器により検出、測定する。この分析方法によれば、試料中の硫黄分量を0.001～99.99%の濃度範囲で求めることができる。

【0016】

X線回折分析によれば、担体が酸化ジルコニウム(ZrO_2)である場合、その結晶構造には正方晶と単斜晶とが存在する。触媒担体として有用なものは正方晶であり、単斜晶構造の割合が高いと、触媒活性が低くなってしまう。酸化ジルコニウム中の単斜晶構造と正方晶構造の存在比は、触媒のX線回折ピークを測定し、 $\text{CuK}\alpha$ 線による $2\theta = 28.2$ (単斜晶構造の主ピーク)のピークと $2\theta = 30.2$ (正方晶構造の主ピーク)とのX線回折ピーク積分強度比をもって定める。このようにして酸化ジルコニウム中の単斜晶構造と正方晶構造の存在比を算出したときに、その値が、単斜晶/正方晶 = $20/80 \sim 0/100$ の範囲にあることが好ましい。より好ましい範囲は $10/90 \sim 0/100$ である。

【0017】

本発明の水素化脱硫異性化方法に用いる触媒は、所定の温度で焼成安定させた後、比表面積が $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが必要である。比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、担持金属の分散性が悪く、水素化異性化のための活性点も少ない。その上、ジルコニウム酸化物の結晶構造も、単斜晶と正方晶の比率が $20/80$ よりも大きくなってしまい、好ましくない。触媒中の硫酸根の含有量も、硫黄分で1質量%以上を確保することが困難になって、固体超強酸性が発現しない。一方、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えるものはジルコニウム酸化物の結晶化が進行せず、その中の酸化ジルコニウム正方晶構造の割合が低いために、水素化脱硫異性化の活性が低い値に止まる。上記の比表面積は、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法により測定した値を用いる。

【0018】

本発明で使用する触媒の製造方法にはとくに限定はなく、硫酸根を含有させ、

またパラジウム、白金またはニッケルを担持させる方法も、順序も任意である。代表的な方法は、まず担体を用意し、これを硫酸根を含有する処理剤で処理し、パラジウム等の金属を導入した上で、焼成安定化する。

【0019】

ジルコニウムの酸化物または水酸化物である担体に硫酸根を含有させる処理剤としては、0.1～5Nの硫酸、0.1～10モル濃度の硫酸アンモニウム等が代表的である。これらの処理剤は、担体に対して1～10倍の量を使用する。その他、硫化水素や亜硫酸ガスのような処理剤を用いて、焼成安定化処理の後に硫酸根を与えることによって、同様な効果をあげることができる。

【0020】

触媒に担持させる金属としてパラジウムを例にとれば、その塩化物、硫酸塩、硝酸塩、テトラアミンパラジウム錯体等の水溶液に担体を浸漬し、引き上げて乾燥することにより含有させることができる。

【0021】

焼成安定化処理は、酸化性の雰囲気下に、550～800℃の範囲、好ましくは600～750℃の範囲の温度に、0.5～10時間加熱することによって行なう。焼成温度が550℃未満では、ジルコニウム化合物中に含まれる水酸化ジルコニウムの割合が多く、正方晶のジルコニウム酸化物の占める割合が少ないため固体酸の性質が発現せず、触媒に水素化脱硫異性化の活性が生じない。高温に加熱すると水酸化物は減るが、800℃を超えると、単斜晶の酸化ジルコニウムの占める割合が多くなり、触媒活性にとって好ましくない。硫酸根も脱離して行くため、触媒中の硫黄分の量が1質量%未満になり、固体酸強度が低下してしまう。さらに、Pd等の担持金属のシンタリングも起こり、水素化脱硫異性化の活性点が減少する。なお、触媒の焼成安定化処理を還元雰囲気で行なうと、Pdなどの金属または金属化合物の上で硫酸根の結合状態が変化したり、還元分解に起因すると思われる硫酸根の減少によって、触媒活性が低下する。

【0022】

本発明で使用する触媒は、上記の安定化処理によって使用可能になるが、触媒活性の安定化のためには、脱硫異性化反応への使用に先立って、前処理を施すこ

とが好ましい。前処理は、触媒を100～500℃の温度に1～5時間維持して乾燥し、ついで100～400℃の温度で還元処理することからなる。

【0023】

得られた触媒は、必要に応じてアルミナ、シリカアルミナ、シリカ、ボリア、チタニア、活性炭等を混合して使用することもできる。

【0024】

また触媒の形状はとくに限定されず、通常この種の触媒に用いられている種々の形状、たとえば打錠成型、押出成型により得られる円柱状、四葉型等を採用することができる。

【0025】

上記の触媒を用い、本発明の方法に従って脱硫と同時に異性化させる原料油としては、原油の常圧蒸留装置から留出したライトナフサ、同じく原油の常圧蒸留装置から留出したホールナフサから分離したライトナフサ、またはライトナフサにマーロックス処理を施したマーロックスナフサなどの、有機硫黄を含有する軽質炭化水素油が好適である。とくに好適な原料油は、ASTM蒸留温度が25～130℃、好ましくは25～110℃のライトナフサである。有機硫黄の含有量についていえば、700質量ppm以下、好ましくは10～500質量ppm、さらに好ましくは10～200質量ppm程度のライトナフサが好適に使用できる。硫黄分が数ppmまたはそれ以下の軽質炭化水素油を原料として使用できることは、言うまでもない。

【0026】

ライトナフサに含まれている有機硫黄化合物の代表例を挙げれば、チオール化合物($R-SH$)として2-プロパンチオール $(CH_3)_2CH-SH$ 、エタンチオール C_2H_5-SH 、スルフィド化合物($R-S-R$)としてメチルエチルスルフィド $CH_3-S-C_2H_5$ 、ジスルフィド化合物($R-SS-R$)としてエチルイソプロピルジスルフィド $C_2H_5-SS-CH(CH_3)_2$ などである。本発明の触媒を用いれば、これらの硫黄化合物を、原料油の異性化と同時に水素化分解して脱硫を行なうことができる。

【0027】

触媒活性をより長期にわたり維持するためには、用いるライトナフサ中の芳香族、不飽和炭化水素および高級炭化水素の量は少ない方がよい。ベンゼン量は 5 vol.%以下、できれば 3 vol.%以下、ナフテン量は 12 vol.%以下、できれば 9 vol.%以下、C7化合物は 15 vol.%以下、できれば 10 vol.%以下が好ましい。

【0028】

脱硫異性化の反応条件は、

反応温度：160～240℃、好ましくは180～220℃

反応圧力：1.0～4.5MPa、好ましくは1.4～3.5MPa

LHSV：1.0～10h⁻¹、好ましくは1.0～5h⁻¹

H₂/Oil比：1～3mol/mol、好ましくは1.5～2.5mol/mol

である。反応温度が160℃より低いと触媒の寿命が短くなり、一方、240℃以上では軽質炭化水素油の分解が進んで、生成油の収率が低下する。そのほかの条件すなわち反応圧力、LHSV、H₂/Oil比は、従来行なわれている軽質炭化水素油の異性化反応の条件とほぼ同様である。

【0029】

本発明の実施に当たって、上記の触媒は、水素化脱硫異性化触媒として、従来の異性化触媒と置き換えて使用することができる。すなわち、軽質炭化水素油中の有機硫黄化合物を水素化脱硫して硫化水素に変換し、硫黄分を数ppm以下にすると同時に直接異性化することができ、オクタン価を向上させた生成油を得ることができる。

【0030】

【触媒製造例1～10および比較製造例1】触媒A～Kの製造

以下の触媒A～Kの製造に当たっては、いずれも、まず製造例1の(1)および(2)のようにして硫酸根含有水酸化ジルコニウムを用意し、これに各種のパラジウム塩水溶液を含浸させ、乾燥し焼成する手順を採用した。

【0031】

製造例1：触媒A

(1) Zr(OH)₄の調製

市販のオキシ塩化ジルコニウムZrOCl₂・8H₂Oの1000gを4Lの蒸

留水に溶かし、攪拌しながら、そこへ25%アンモニア水 $\text{NH}_3\text{aq.}$ を滴下して、水酸化ジルコニウム $\text{Zr}(\text{OH})_4$ を沈殿させた。水溶液のpHが9.0になるように調製し、沈殿した水酸化ジルコニウムを濾過して分離した。濾過後、蒸留水でよく洗浄し、110℃で一昼夜乾燥させ、水酸化ジルコニウム490gを得た。

(2) $\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$ の調製

上記のようにしてオキシ塩化ジルコニウムから調製した水酸化ジルコニウムの400gを1N-硫酸4000gに入れ、30分間攪拌した。攪拌後、濾過して固体分を110℃で一昼夜乾燥し、硫酸根を含有する水酸化ジルコニウム $\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$ 452gを得た。

(3) $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ の調製

塩化パラジウム $\text{PdCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 1.8gを塩酸に溶かした溶液に、硫酸根を与えた水酸化ジルコニウム190gを入れ、Pd塩を含浸させた。110℃で一昼夜乾燥した後、マッフル炉に入れて600℃で3時間焼成し、Pd担持硫酸根含有ジルコニア $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 135gを得た。

【0032】

製造例2：触媒B

硫酸パラジウム $\text{PdSO}_4 \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$ を溶かした水溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム200gを入れ、Pd塩を含浸させた。以下、製造例1と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd担持硫酸根含有ジルコニア $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 140gを得た。

【0033】

製造例3：触媒C

硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ を溶かした水溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム166gを入れてPd塩を含浸させ、以下は製造例1と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd担持硫酸根含有ジルコニア $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 120gを得た。

【0034】

製造例4：触媒D

テトラアンミンパラジウムクロライドモノハイドレイド $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

H_2O の 2.0 g を溶かした水溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム 13.9 g を入れて Pd 塩を含浸させ、以下は製造例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd 担持硫酸根含有ジルコニア $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 100 g を得た。

【0035】

製造例 5：触媒 E

塩化パラジウム PdCl_2 1.4 g を水 10 g に入れ、得られた分散液にアンモニア水を 27.4 g 滴下し、超音波を 10 分間かけて溶解させた（これを溶液①とする）。別に、塩化白金酸六水和物 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 1.2 g を水 10 g に溶かしたものにアンモニア水を 7.4 g 滴下し、55℃の湯せんで温めながら攪拌し、溶解した（これを溶液②とする）。溶液①と溶液②とを混合した溶液（pH 11.6）に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム 211.2 g を入れ、Pd 塩および Pt 塩を含浸させた。以下は製造例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア $\text{Pd}/\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 150 g を得た。

【0036】

製造例 6：触媒 F

製造例 5 において溶液①と溶液②とを混合した溶液の pH を 10.5 に調整したほかは製造例 5 と同様にして触媒を製造し、Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア $\text{Pd}/\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 150 g を得た。

【0037】

製造例 7：触媒 G

製造例 5 において溶液①と溶液②とを混合した溶液の pH を 0.8 に調整したほかは製造例 5 と同様にして触媒を製造し、Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア $\text{Pd}/\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 150 g を得た。

【0038】

製造例 8：触媒 H

塩化パラジウム PdCl_2 1.5 g を水 20 g に入れ、濃塩酸を 30 cc 滴下し超音波を 10 分間かけて溶解させた（これを溶液③とする）。別に、塩化白金酸六水和物 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 1.6 g を水 10 g に溶かした（これを溶液

④とする)。溶液③と溶液④とを混合した溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム 172.9 g を入れ、Pd 塩および Pt 塩を含浸させた。以下は製造例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア Pd/Pt/SO₄/ZrO₂ 123 g を得た。

【0039】

製造例 9：触媒 I

塩化パラジウム PdCl₂・4H₂O 1 g を水 20 g に入れ、濃塩酸を 60 cc 滴下し超音波を 10 分間かけて溶解させた（これを溶液⑤とする）。別に、塩化白金酸六水和物 H₂PtCl₆・6H₂O の 1.6 g を水 10 g に溶かした（これを溶液⑥とする）。溶液⑤と溶液⑥とを混合した溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム 174.2 g を入れ、Pd 塩および Pt 塩を含浸させた。以下は製造例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア Pd/Pt/SO₄/ZrO₂ 124 g を得た。

【0040】

製造例 10：触媒 J

硫酸ニッケル NiSO₄・6H₂O の 33.6 g を溶かした水溶液に、上記の硫酸根水酸化ジルコニウム 150 g を入れ、Ni 塩を含浸させた。以下は製造例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Ni 担持硫酸根含有ジルコニア Ni/SO₄/ZrO₂ 115 g を得た。

【0041】

比較製造例 1：触媒 K

塩化白金酸六水和物 H₂PtCl₆・6H₂O の 1.5 g を溶かした水溶液に、硫酸根含有水酸化ジルコニウム 168 g を入れ、Pt 塩を含浸させた。以下は製造例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Pt 担持硫酸根含有ジルコニア Pt/SO₄/ZrO₂ 119 g を得た。

【0042】

触媒 A～K の物性試験結果を、表 1 にまとめて示した。

表 1 触媒の物性（その 1）

触媒 A	触媒 B	触媒 C	触媒 D
------	------	------	------

触媒の構成	Pd/SO ₄ /ZrO ₂	Pd/SO ₄ /ZrO ₂	Pd/SO ₄ /ZrO ₂	Pd/SO ₄ /ZrO ₂
担持物質	PdCl ₂	PdSO ₄	Pd(NO ₃) ₂	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂
焼成条件	600℃×3h	600℃×3h	600℃×3h	600℃×3h
比表面積(m ² /g)	134	133	138.4	132.4
硫黄分(質量%)	1.93	1.7	2.01	1.73
金属元素分析値(質量%)				
Pd	0.55	0.36		0.52
Pt				
Ni				
ZrO ₂ 結晶構造比				
単斜晶/正方晶	3.5/96.5	3.7/96.3	4.1/95.9	4.3/95.7
【0043】				

表 1 触媒の物性 (その2)

	触媒E	触媒F	触媒G
触媒の構成	Pd/Pt/SO ₄ /ZrO ₂	Pd/Pt/SO ₄ /ZrO ₂	Pd/Pt/SO ₄ /ZrO ₂
担持物質	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆
焼成条件	600℃×3h	600℃×3h	600℃×3h
比表面積(m ² /g)	119.1	113.9	103.2
硫黄分(質量%)	1.52	1.39	1.37
金属元素分析値(質量%)			
Pd	0.55	0.39	0.36
Pt	0.18	0.22	0.16
Ni			
ZrO ₂ 結晶構造比			
単斜晶/正方晶			
【0044】			

表 1 触媒の物性 (その3)

	触媒H	触媒I	触媒J	触媒K
触媒の構成	Pd/Pt/SO ₄ /ZrO ₂	Pd/Pt/SO ₄ /ZrO ₂	Ni/SO ₄ /ZrO ₂	Pt/SO ₄ /ZrO ₂

担持物質	$\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$	$\text{PdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$	NiSO_4	H_2PtCl_6
焼成条件	600°C × 3h	600°C × 3h	750°C × 1.5h	600°C × 3h
比表面積 (m^2/g)	149	144.9	120	144.6
硫黄分 (質量%)	1.96	1.9	1.74	1.64
金属元素分析値 (質量%)				
Pd	0.52	1.5	0.33	
Pt	0.39	0.39		0.35
Ni			4.8	

ZrO_2 結晶構造比

単斜晶/正方晶

3.6/96.4

比表面積の測定には、日本ベル（株）製高精度全自動ガス吸着装置「BELS ORP28」を使用した。硫黄分の量は、LECO社のSC-132硫黄分析計を用いて測定した。

【0045】

〔実施例〕軽質炭化水素油の脱硫異性化反応

触媒充填容量が3～100mlの固定床流通式反応器を用いて軽質炭化水素油の脱硫異性化を行ない、触媒A～Kを評価した。

【0046】

反応条件は、次のとおりである：

反応圧力：1.47または2.96MPa

反応温度：185～200°C

LHSV：2.9または5h⁻¹

H_2/Oil 比：2mol/mol

原料：有機硫黄含有ライトナフサ3種—未洗ナフサおよびマーロックスナフサ（1）および（2）、沸点範囲25～110°C（ASTM蒸留）ならびに硫黄化合物（ $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}_2$ ）添加n-ペンタン（硫黄分200～300質量ppm程度）

ライトナフサの他の性状は、表2に示すとおりである。

【0047】

表 2 軽質炭化水素油の性状

原料油種	未洗ナフサ	マーロックス	マーロックス
		ナフサ (1)	ナフサ (2)
C ₄ 化合物	4. 6 2	1. 0 7	2. 7 2
C ₅ 化合物	4 8. 3 9	5 1. 7 6	5 1. 7 3
C ₆ 化合物	4 2. 5 1	4 2. 7 3	3 7. 8 7
C ₇ 化合物	4. 3 1	4. 4 3	7. 7 2
C ₈ 化合物	0. 1 6	0. 0 1	0. 4 3
C ₉ 化合物	0. 0 1	0	0
ナフテン類	5. 8 5	8. 5	8. 3 2
芳香族類	1. 2 1	1. 3 6	1. 5 3
硫黄分 (ppm)	4 3 8	1 2 4	2 2 0
密度 (g/cm ³ , 15℃)	0.6523	0.6558	0.6553
計算オクタン価	6 8	7 0. 3	6 9. 9

ライトナフサの異性化率を、表3～6に示す。ここで「異性化率」は、下記の式で定義される。

【0048】

異性化率(%) = (生成油中のi-C5の重量%) / (生成油中の全C5化合物の重量%の合計) × 100

【0049】

表 3 マーロックスナフサの異性化 (I)

触 媒	反応時間 (時)	C 5 異性化率 (%)	計算オクタン価
触媒 I : Pt/SO ₄ /ZrO ₂	3. 3	5 5. 2	7 5. 0
触媒 I : Pt/SO ₄ /ZrO ₂	2 3	4 7. 0	7 2. 3
触媒 I : Pt/SO ₄ /ZrO ₂	4 3	4 1. 1	7 0. 5
触媒 A : Pd/SO ₄ /ZrO ₂	5	6 9. 7	7 9. 2
触媒 A : Pd/SO ₄ /ZrO ₂	2 5	6 6. 0	7 8. 2
触媒 A : Pd/SO ₄ /ZrO ₂	4 6	6 5. 4	7 8. 2
触媒 A : Pd/SO ₄ /ZrO ₂	1 4 2	6 1. 9	7 7. 1

触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 166 62.1 77.2
 原料 41.0 70.3

ナフサ中の硫黄分 $\text{S} = 124 \text{ ppm}$ 沸点範囲 $28.1 \sim 91.2^\circ\text{C}$

【0050】

表 4 マーロックスナフサの異性化 (I I)

触 媒	反応時間 (時)	C 5 異性化率 (%)	計算オクタン価
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	5	67.3	78.7
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	23.5	62.2	77.3
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	43.5	61.2	77.0
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	139.5	58.2	76.0
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	194.5	56.2	75.4
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	331.5	55.6	75.1
原 料		40.8	69.9

ナフサ中の硫黄分 $\text{S} = 220 \text{ ppm}$

沸点範囲 $26.0 \sim 101.2^\circ\text{C}$

【0051】

表 5 有機硫黄化合物添加 n-ペンタンの異性化 (その1)

反応温度: 200°C 反応圧力: 1.47 MPa

LHSV: $5/\text{h}$ H_2/Oil : 2 mol/mol

原料: $\text{n-C}_5 + (\text{n-C}_3)_2\text{S}_2$ ($\text{S} = 300 \text{ ppm}$)

触 媒	反応時間 (h)	C 5 異性化率 (%)
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ PdCl_2	2.7	65.5
	4.05	65.4
	7.1	64.5
触媒 B: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ PdSO_4	2	66.9
	5.65	66.6
	7.28	65.8
触媒 C: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	2.5	65.9
	5.5	61.5

	8	61.1
触媒 D : Pd/SO ₄ /ZrO ₂ Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	3.33	69.4
	5.67	70.1
	6.92	69.7
触媒 E : Pt/Pd/SO ₄ /ZrO ₂ Pt/Pd=0.18/0.38	2.32	70.2
	4.58	69.6
	6.73	69.7
触媒 F : Pt/Pd/SO ₄ /ZrO ₂ Pt/Pd=0.39/0.22	2.05	66
	4.03	67.1
	7.55	66.9
触媒 G : Pt/Pd/SO ₄ /ZrO ₂ Pt/Pd=0.36/0.16	1.82	68.8
	3.92	67.5
	6.58	66.6
触媒 J : Ni/SO ₄ /ZrO ₂ Ni(SO ₄) ₂	3.25	60.9
	5.98	61.4
	8.42	57.3
触媒 K : Pt/SO ₄ /ZrO ₂ H ₂ PtCl ₆	2.1	22.4
	4.2	9.4
	5.3	3.2

【0052】

表 6 有機硫黄化合物添加 n-ペンタンの異性化 (その2)

反応温度: 200℃ 反応圧力: 2.94 MPa

LHSV: 5/h H₂/Oil: 2 mol/mol

原料: n-C₅+EtSMe (S=200 ppm)

触媒	Pt/Pd比	反応時間 (h)	C5異性化率 (%)
触媒 A : Pd/SO ₄ /ZrO ₂	0/0.5	2	73.2
		5	73.3
		8	73.3
触媒 H : Pt/Pd/SO ₄ /ZrO ₂	0.39/0.52	2	72.3

	5	72.4
	8	72.2
触媒 I : Pt/Pd/SO ₄ /ZrO ₂ 0.39/1.5	2	73.5
	5	73.4
	8	73.4
触媒 K : Pt/SO ₄ /ZrO ₂ 0.35/0	2	70.8
	5	66.7
	8	41.6

【0053】

製造例 1～10 に記述した触媒 A～J を使用した場合は、反応生成油中の有機硫黄化合物がすべて水素化されて、硫化水素に変換された。生成した硫化水素は、生成油中に飽和量だけ溶け込んでいるが、反応生成油中の有機硫黄化合物の濃度は 0 ppm であった。一方、比較製造例の触媒 K を使用した場合は、異性化率が時間の経過とともに低下した。

【0054】

【発明の効果】

本発明の水素化脱硫異性化方法に使用する触媒は、軽質炭化水素油の異性化反応触媒として高い活性を有するだけでなく、耐硫黄性を有し、異性化反応条件において有機硫黄化合物も水素化脱硫することができる。このため、有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油の異性化に当たって、従来技術においては不可欠な前処理であった脱硫処理を行なう必要がなくなった。具体的にいえば、従来の異性化用の固定床触媒反応装置にこの触媒を充填して有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油を、水素とともに流通させるだけで、異性化プロセスを完成することができる。従って本発明によれば、従来のものより簡易な設備を用い、低減されたランニングコストをもって、軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化を実施することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硫黄を含有する軽質炭化水素油の脱硫と異性化とを行なって、硫黄含有量の低い異性化ガソリンを得る技術に関し、異性化の前処理工程として不可欠であった脱硫を異性化と同時に行なうことのできる方法を提供し、それによって必要な設備を簡略化し、ランニングコストも低減すること。

【解決手段】 ジルコニウムの酸化物または水酸化物からなる担体に、硫酸根を硫黄分にして1～3質量%与えるとともに、パラジウムまたはニッケルを0.05～10質量%含有し（パラジウムを含有する触媒には、さらに白金を0.05～10質量%含有させることができる）、550～800℃の温度で焼成安定化させてなり、比表面積が50～150m²/gである触媒を使用し、これに、硫黄分含有量700質量ppm以下の軽質炭化水素油と水素とを、温度：160～240℃、圧力：1.0～4.5MPa、LHSV：1.0～10h⁻¹、H₂/oil比：1～3mol/molの反応条件下に接触させて水素化脱硫と同時に異性化を行なう。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[590000455]

- | | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1995年11月 2日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都港区虎ノ門四丁目3番9号 |
| 氏 名 | 財団法人石油産業活性化センター |

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000105567]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区芝浦1丁目1番1号
氏 名 コスモ石油株式会社

